

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

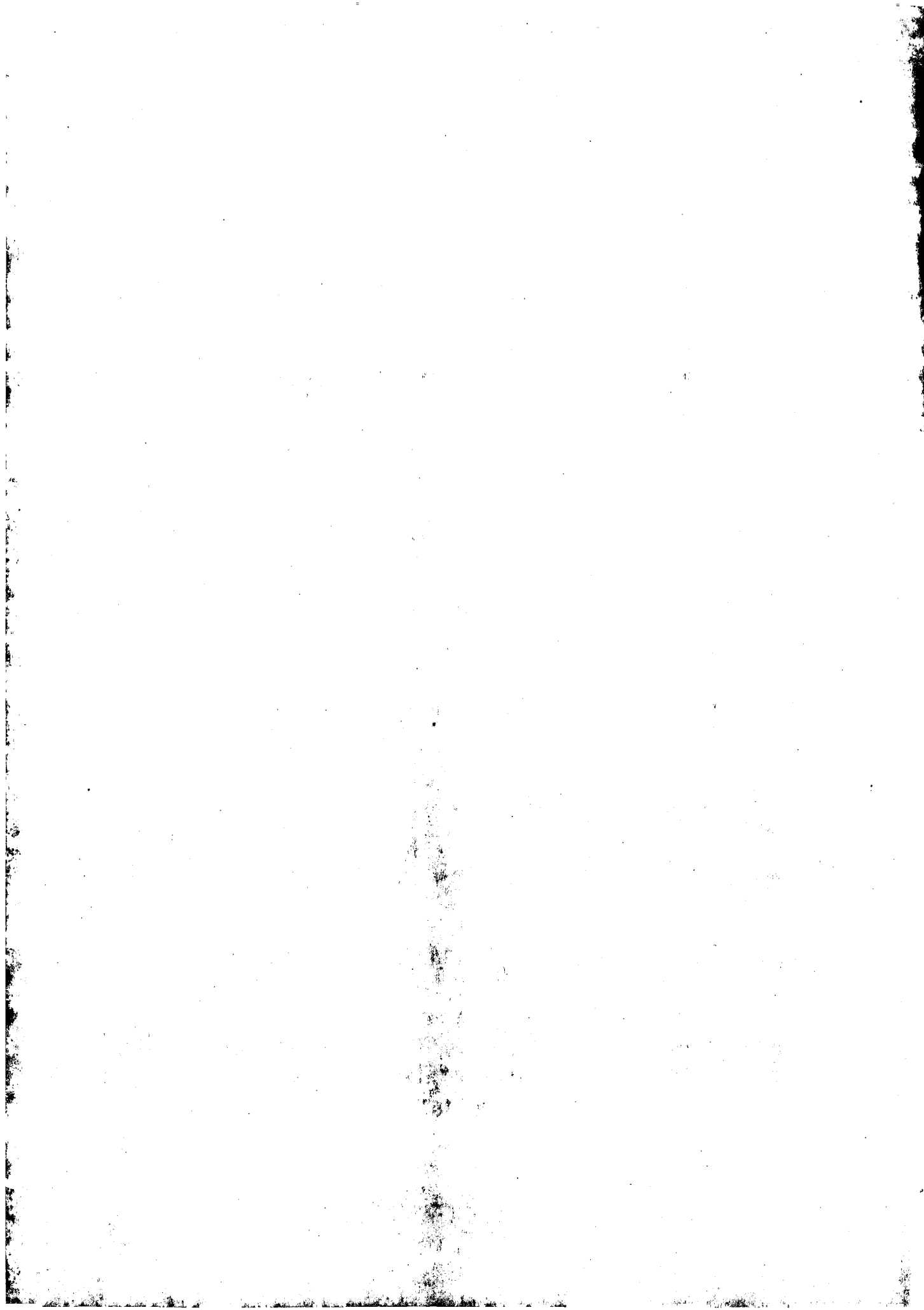
Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 ISSMC00F15	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/01469	国際出願日 (日.月.年) 10.03.00	優先日 (日.月.年) 10.03.99
出願人(氏名又は名称) 住友特殊金属株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 5 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USP 10)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int cl.¹ H01L35/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int cl.¹ H01L35/14, H01L35/34, B22F3/00, B22F9/00, C22C1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1972年-1996年
日本国公開実用新案公報	1972年-2000年
日本国登録実用新案登録公報	1994年-2000年
日本国実用新案登録公報	1996年-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 61-149453, A (ザ ユニバーシテイ コート オブ ザ ユニバーシテイ オブ グラスゴウ), 8. 7月. 19 86 (08. 07. 86) 全文, 第1-9図 & GB, 8431 071, A & NO, 854931, A & FI, 85485 2, A & AU, 5088285, A & EP, 18549 9, A & US, 4711971, A & CA, 126677 0, A	1-24

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 06. 00

国際調査報告の発送日

13.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

恩田 春香

4M

8934

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 10-242535, A (財団法人電力中央研究所), 11. 9月. 1998 (11. 09. 98) 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1-24
A	J P, 6-216414, A (出光石油化学株式会社), 5. 8月. 1994 (05. 08. 94) 全文 (ファミリーなし)	1-24

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

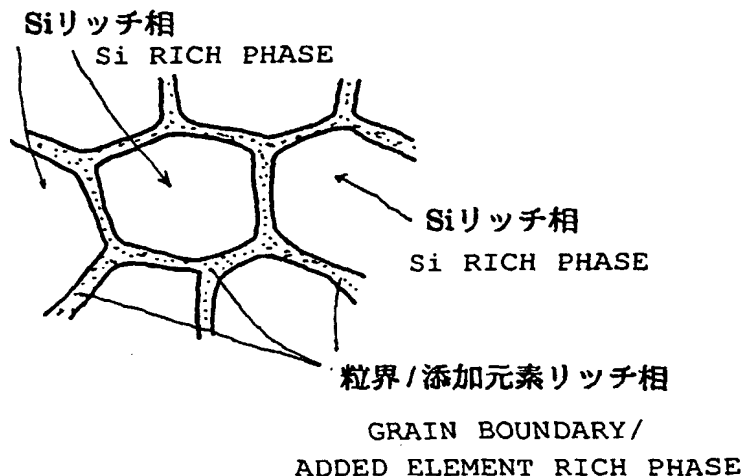
(51) 国際特許分類7 H01L 35/14	A1	(11) 国際公開番号 WO00/54343 (43) 国際公開日 2000年9月14日(14.09.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01469 (22) 国際出願日 2000年3月10日(10.03.00) (30) 優先権データ 特願平11/63074 1999年3月10日(10.03.99) JP 特願平11/63088 1999年3月10日(10.03.99) JP 特願平11/63093 1999年3月10日(10.03.99) JP 特願平11/63099 1999年3月10日(10.03.99) JP 特願平11/243118 1999年8月30日(30.08.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友特殊金属株式会社 (SUMITOMO SPECIAL METALS CO., LTD.)[JP/JP] 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 貞富信裕(SADATOMI, Nobuhiro)[JP/JP] 〒567-0806 大阪府茨木市庄1丁目23-8-104 Osaka, (JP) 山下 治(YAMASHITA, Osamu)[JP/JP] 〒567-0046 大阪府茨木市南春日丘5丁目5-44 Osaka, (JP) 西郷恒和(SAIGO, Tsunekazu)[JP/JP] 〒580-0033 大阪府松原市天美南5丁目1-20-206 Osaka, (JP)	能見正夫(NOUMI, Masao)[JP/JP] 〒666-0106 兵庫県川西市山下町5-16 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 池条重信, 外(IKEJYOU, Shigenobu et al.) 〒541-0044 大阪府大阪市中央区伏見町三丁目3番3号 芝川ビル Osaka, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称 熱電変換材料とその製造方法

(57) Abstract

An Si-base thermoelectric conversion material and a thermoelectric conversion element, wherein without lowering the Seebeck coefficient and electric conductivity of the Si-base thermoelectric conversion material, the heat conductivity of the material can be greatly lowered to realize a great improvement in performance index. A crystalline structure, which is a polycrystalline structure, having crystal grains of Si-rich phase and also having an added element-rich phase containing one or more added elements precipitated in the grain boundaries is formed, whereby the Seebeck coefficient becomes very high and the heat conductivity becomes low, making it possible to greatly increase the thermoelectric conversion efficiency; thus, there is provided an Si-base thermoelectric conversion material consisting mainly of Si, which is a naturally abundant element, and causing least environmental pollution. For example, the addition of C, Ge or Sn to the Si-base thermoelectric conversion material makes it possible to greatly reduce the heat conductivity without changing the carrier concentration in the Si-b material. To lower the heat conductivity, the optimum amount of addition is 5-10 atom percent. The material has a structure in which group IV elements and addition elements added to prepare p-type or n-type semiconductors precipitate in the grain boundaries of polycrystalline Si, whereby there is obtained a p-type or n-type semiconductor having a carrier concentration of $10^{17} - 10^{21}$ (M/m³) and a heat conductivity of 50 W/m·K or less.



この発明は、Si基熱電変換材料のゼーベック係数、電気伝導率を低下させることなく、材料の熱伝導率を大きく低下させて、性能指数の大幅な向上が実現できるSi基熱電変換材料並びに熱電変換素子の提供を目的とし、多結晶組織であって、Siリッチ相からなる結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した添加元素リッチ相を有する結晶組織となすことにより、ゼーベック係数が極めて大きくかつ熱伝導率が小さくなり、熱電変換効率を著しく高めることが可能で、資源的に豊富なSiが主体で環境汚染が極めて少ないSi基熱電変換材料を得る。例えば、Si基熱電変換材料にC,Ge,Snを添加することにより、Si基材料中のキャリアー濃度を変化させずに熱伝導率を大幅に低下させることができ、また熱伝導率を下げるには添加量が5~10原子%が最適で、IV族元素並びにp型半導体またはn型半導体となすために添加した添加元素が、多結晶Siの粒界部に析出した構造を持つことにより、キャリアー濃度が $10^{17} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ で、熱伝導率が $50 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下のp型またはn型半導体が得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

熱電変換材料とその製造方法

技術分野

この発明は、純Siに種々の添加元素を含有させた新規な熱電変換材料に関し、多結晶でSiリッチ相からなる結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した添加元素リッチ相を有する結晶組織となすことにより、ゼーベック係数が極めて大きくかつ熱伝導率が50W/m·K以下と小さくなり、熱電変換効率を著しく高めることが可能で、資源的に豊富なSiが主体で環境汚染が極めて少ないことを特徴とする多結晶組織を有するSi基熱電変換材料に関する。

背景技術

熱電変換素子は、最近の産業界において要求の高い熱エネルギーの有効利用の観点から実用化が期待されているデバイスであり、例えば、廃熱を利用して電気エネルギーに変換するシステムや、屋外で簡単に電気を得るための小型携帯用発電装置、ガス機器の炎センサー等、非常に広範囲の用途が検討されている。

この熱エネルギーから電気エネルギーへの変換効率は、性能指数ZTの関数であり、ZTが高いほど高くなる。この性能指数ZTは(1)式のように表されている。

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa \quad (1) \text{式}$$

ここで、 α は熱電材料のゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率、そしてTは熱電素子の高温側(T_H)と低温側(T_L)の平均値で表した絶対温度である。

今までに知られている熱電変換材料であるFeSi₂、SiGe等のケイ化物は資源的に豊富であるが、前者は性能指数(ZT)が0.2以下でその変換効率が低くかつ使用温度範囲が非常に狭く、後者は資源的に乏しいGeの含有量が20~30at%程

度でなければ熱伝導の低下は見られない。また、SiとGeは全律固溶の液相線と固相線の幅広い状態をもち、溶解やZL法(Zone-Leveling)では組成を均一に作製するのが困難で工業化し難い等の問題がある。これらの理由から前記材料は汎用されるには至っていない。

現在、最も高い性能指数を示すスクッテルダイト型結晶構造を有するIrSb₃をはじめ、BiTe、PbTe等のカルコゲン系化合物は高効率の熱電変換能力を有することが知られているが、地球環境保全の観点からみれば、これらの重金属系元素の使用は今後規制されていくことが予想される。

一方、Siは高いゼーベック係数を有する反面、熱伝導率が非常に高いために、高効率の熱電材料には適していないと考えられ、その熱電特性の研究はキャリアー濃度 $10^{18}(\text{M}/\text{m}^3)$ 以下のSiに限られていた。

発明の開示

発明者らは、純Siに各種元素を添加すること、例えば、Siに微量のⅢ族元素又はⅤ族元素と少量のⅣ族元素を複合添加することにより、熱伝導率を下げる事が可能で、従来から知られるSi-Ge系、Fe-Si系に比べ、ゼーベック係数が同等以上、あるいは所定のキャリアー濃度で極めて高くなることを知見し、Siが有する本質的な長所を損ねることなく、熱電変換材料として大きな性能指数を示し高性能化できることを知見した。

また、発明者らは、純Siに種々元素を添加してp型半導体とn型半導体を作製し、その添加量と熱電特性の関係を調査検討した結果、添加量つまりキャリアー濃度が $10^{18}(\text{M}/\text{m}^3)$ まではキャリアーの増加と共にゼーベック係数は低下するが、 $10^{18}\sim 10^{19}(\text{M}/\text{m}^3)$ にかけて極大値を持つことを知見した。

この発明は、発明者らが知見したこの新規なSi基熱電変換材料が有する高いゼーベック係数と電気伝導度を損なうことなく、熱伝導率をさらに低下させて

高性能化すること、あるいはさらにゼーベック係数を向上させることを目的としている。

発明者らは、種々の添加元素を添加したSi基熱電変換材料において、高いゼーベック係数が得られる機構について鋭意調査したところ、この新規なSi基材料は、多結晶組織であって、Siリッチ相からなる結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した添加元素リッチ相を有する結晶組織からなることを知見した。

ここで、添加元素とは、Siをp型半導体又はn型半導体にすることができる元素、すなわちキャリアーを発生させる元素と、キャリアーを発生させない元素を含む。従って、単に添加元素という場合は、キャリアーを発生させる元素とキャリアーを発生させない元素の両方を指し、特定する場合は、キャリアーを発生させる添加元素、キャリアーを発生させない添加元素という。

また、Siリッチ相とは、結晶粒内の80原子%以上をSiが占める結晶相である。添加元素リッチ相とは、Siリッチ相からなる結晶粒の粒界部に添加元素が析出した結晶相で、添加量によっては当該結晶粒に付着するがごとく析出するものから結晶粒を層状に取り囲むがごとく析出するものまでを指し、添加元素の1種以上が当該結晶粒の粒界部に析出した結晶相をいう。なお、粒界部に微量のSiが析出する場合もあり得る。

すなわち、この発明は、Siに、添加元素を単独又は複合にて0.001原子%~30原子%含有し、多結晶でSiが80原子%以上を占める結晶粒の粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を有することを特徴とする熱電変換材料である。

さらに発明者らは、この結晶粒内がSiリッチ相、粒界部が添加元素リッチ相からなる結晶組織について検討を加えたところ、粒界部に添加元素を凝集させた添加元素リッチ相でキャリアーの伝導を大きくでき、主相であるSiリッチ相

で高いゼーベック係数が得られことから、高い性能指数を有する材料が得られることを知見した。

そこで発明者らは、ゼーベック係数を高く保ち、熱伝導率を低下させる方法として、組成以外に結晶組織の制御を検討したところ、溶解、凝固時の冷却速度を制御することにより、Siリッチ相と添加元素リッチ相が材料内に所要配置で分散した構造を持ち、高い性能指数を有する材料が得られることを知見した。

すなわち、この発明は、材料自体が、熔融物から急冷された溶製体、焼結体、熱処理が施された積層体、5~40%の気孔率を有する材料のいずれかであることを特徴とする熱電変換材料である。

また、この発明は、上記の熔融物を通常冷却あるいは急冷して得られた材料を粉末化し、これを成形、焼結することにより、結晶粒径を1~50 μ mと微細にでき、上記の特定組織を有する熱電変換材料を得ることを特徴とする。

また、発明者は、焼結用のSi基粉末を得る方法として、Si粉末またはSiに添加元素を含有したSi基粉末に、蒸着、スパッタリング、CVDなどの気相成長法または放電プラズマ処理にて添加元素をコーティングしたり、添加元素を含有するガスを用いたプラズマ処理により添加元素をコーティングしたり、メカノフュージョン処理にて添加元素を埋め込む方法を知見した。

発明者らは、かかる組織、構造を有するSi基熱電変換材料を簡単に実現できる構成や製造方法について鋭意検討した結果、SiまたはSiを含む層と添加元素を含む層とを例えば交互に成膜、積層し、その後熱処理を加えることにより、積層厚み方向にあるいは各層毎に図5と同等の組織が得られることを知見した。

また、発明者らは、Siと添加元素とのSiを含む層、添加元素が主体でSiも含有する添加元素を含む層とを交互に成膜、積層することにより、溶解、凝固時の冷却速度を制御して得た組織と二次元的に同等構成が得られ、前記の高い性

能指数を有する材料が基板に成膜するだけの簡単な方法で得られることを知見した。

発明者らは、SiにⅡ族元素、Ⅲ族元素やⅤ族元素、Ⅵ族元素または遷移金属元素、希土類元素を添加するSi基熱電変換材料について、さらに鋭意検討した。その結果、添加に伴い発生する熱電変換材料として有効なキャリアー濃度は $10^{17} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ であり、その添加量には限界があること、一方、熱電変換材料の性能指数向上のためには、Si基材料の熱伝導率をさらに低下させる必要があることに気がついた。

そこで、Si基熱電変換材料のゼーベック係数、電気伝導率を低下させることなく、材料の熱伝導率を大きく低下させて、性能指数の大幅な向上が実現できる組成について検討した。結果、キャリアーを発生させない添加元素としてⅣ族元素のC, Ge, Snを添加することにより、Si基材料中のキャリアー濃度を変化させずに熱伝導率を大幅に低下させることができることを知見した。

また、上記のⅣ族元素を添加すると、添加量が5原子%までは熱伝導率が急激に低下し、10原子%ではほとんど飽和するので、熱伝導率を下げるには添加量が5~10原子%が最適であり、しかも、Ⅳ族元素がSiリッチ相の粒界部に析出した構造を持つことが必要であることを知見した。

特に、Ⅳ族元素としてGeを用いた場合、キャリアーの発生なく、少量添加の場合はSiと置換されてダイヤモンド型結晶構造に入り、しかもSiと原子量が異なるためにフォノンの散乱が大きくなり、熱伝導率を大きく下げることができることを知見した。

発明者らは、キャリアーを発生させる添加元素を0.05原子%~20原子%含有したSi基熱電変換材料に各種元素を添加してゼーベック係数が高くなるキャリアー濃度 $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ に調整したp型半導体とn型半導体のインゴットを作製した後、それらの熱伝導率を下げる方法を種々検討した結果、バルク半導

体をポーラスにすることにより、高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を損ねることなく、熱伝導率が大幅に低下することを知見し、この発明を完成した。

要するに、この発明によるSi基熱電変換材料は、多結晶でSiが80原子%以上を占める結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を有することを特徴とし、かかる多結晶組織を得るには、

- 1) 当該溶融物を急冷する方法、
- 2) 材料を粉末化してこれを焼結する方法、
- 3) 溶融物を急冷して得た粉末を焼結する方法、
- 4) Si粉末に所要の添加元素などをコーティング/付着させた粉末を焼結する方法、
- 5) Si層又はSiを含む層と添加元素を含む層とを交互に成膜、積層して熱処理する方法がある。

この発明によるSi基熱電変換材料の熱伝導率の低減について、組成的に検討すると、キャリアーを発生させない添加元素としてC, Ge, Snの1種以上を含有する組成、特にGeを含有する組成が好ましいこと、また構造的には、バルク半導体をポーラスにすることにより低熱伝導率が得られることを知見したものである。

図面の説明

図1は、この発明による熱電変換材料($\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$)の結晶組織をEPMAで観察した写真であり、Aは添加元素Geの偏析、Bは添加元素Pの偏析を示す。

図2は、この発明による熱電変換材料($\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$)の結晶組織をEPMAで観察した写真であり、Aは添加元素Geの偏析、Bは添加元素Pの偏析を示す。

図3は、この発明による熱電変換材料($\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$)の結晶組織をEPMAで観察した写真であり、Aは添加元素Geの偏析、Bは添加元素Pの偏析を示す。

図4は、比較の材料($\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$)の結晶組織をEPMAで観察した写真であり、Aは添加元素Geの偏析、Bは添加元素Pの偏析を示す。

図5は、この発明による熱電変換材料の結晶組織を示す模式説明図である。

図6は、この発明による熱電変換材料粉末のSi粒の状態を示す模式説明図であり、Aは表面に添加元素を有する場合、Bは添加元素が埋めこまれた場合を示す。

図7は、この発明による熱電変換材料の積層状態を示す説明図であり、Aは積層後、Bは熱処理後の状態を示す。

図8は、この発明による熱電変換材料の他の積層状態を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

この発明による熱電変換材料の特徴である、Siリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織について説明する。まず、高純度Si(10N)へのGe(4N)の添加量を種々変えてアーク溶解により $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 溶湯(at%)を作製し、その溶解後の冷却速度を50K/sec~200K/secと急冷して試料用基板を作製し、結晶組織をEPMAで観察した。

詳述すると、 $x=0.03$ の場合を図1A、 $x=0.05$ の場合を図2A、 $x=0.1$ の場合を図3Aに示すごとく、写真の黒いところは微量の添加元素を含むがほとんどがSiであるSiリッチ相であって、写真の白いところが添加元素Geのリッチ相であり、Siリッチ相の粒界にGeのリッチ相が分散あるいは多く形成された組織であることが分かる。

また、上記 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 溶湯にはPを微量添加していたが、このPのみを観察したところ、EPMA写真を図1B、図2B、図3Bに示すごとく、白いところが添加したPの存在箇所を示し、上述した図1A~図3AのGeリッチ相が形成されたSiリッチ相の粒界と同位置にPが偏析した組織であることが分かる。

一方、上記 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 溶湯で $x=0.15$ の場合のGeのみを観察したEPMA写真を図4Aに、Pのみを観察した結果を図4Bに示すように、組織全体がSiとGeが固溶した合金相となっており、この発明による熱電変換材料の組織とは全く異なることが明らかである。

要するに、この発明によるSi基熱電変換材料の組織は、図5の模式図に示すごとく、Siのみ、または微量の添加元素を含むがほとんどがSiであるSiリッチ相と、このSiリッチ相の粒界にGeなどの添加元素が偏析した添加元素リッチ相とが形成された組織である。なお、Siリッチ相のサイズは冷却速度で異なるが、 $10\sim 500\mu\text{m}$ 程度である。

また、Geに変えてPやBの添加元素の結晶粒界析出状況とキャリアー濃度との関係を調査した結果、添加量から得られるキャリアー濃度と実測キャリアー濃度はほぼ一致することを確認した。Siリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織によって、結晶粒界に添加元素を凝集させ、キャリアーによる電気伝導が大きく、結晶粒内のSiリッチ相で高いゼーベック係数が得られること、さらに最も重要なことは熱伝導率が $50\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以下と低減できることを確認した。

さらに、このSi基熱電変換材料の熱伝導率は、キャリアー濃度を増加させるに従って小さくなることを確認した。これは結晶中の添加元素による不純物の局在フォノンの散乱により格子熱伝導が低下したためであると考えられる。

溶製

Si基熱電変換材料の特徴であるSiリッチ相の粒界にGeなどの添加元素のリッチ相が分散、形成された組織は、溶製後の冷却速度の制御によって得られ、急冷により結晶粒径は比較的小さく抑えられ、結晶粒界に適度なSi以外の添加元素の偏析が起こり、これによって高い電気伝導率にもかかわらず、高いゼーベック係数が得られるものと考えられる。

この発明によるSi基熱電変換材料は、Si基溶解材を冷却して上述の組織を得るが、溶解方法としては、アーク溶解法、高周波溶解法が量産に最適で好ましい。また、Si基溶解材の冷却速度は、後述する添加元素の種類や組合せ、添加量など、さらには採用する冷却方法並びに得られる鑄塊、薄板、基板、リボンなどの形態によって、適宜選定される。

この発明において、冷却方法としては、鑄塊のまま冷却する方法、あるいは引き上げながら冷却する方法、例えば、公知の単結晶シリコンを得るためのCZ法、FZ法を利用して、多結晶シリコンが得られる条件で引き上げ、冷却する方法が採用できる。CZ法、FZ法は引き上げた鑄塊棒より所要厚みの基板を多数製造できるため、熱電変換素子用のSi基基板の製造法として最適である。また、ZL法にて製造することも可能である。

さらに、Si基溶解材を浅いプレートに流し込み冷却してより薄板を作製する方法や、公知のメルトクエンチ法などのロール冷却法を利用して、所要厚みの薄板が得られるよう冷却速度を制御するなど、いずれの方法であっても採用できる。

例えば、Si基溶解材を浅いプレートに流し込み冷却したり、プレートを水冷したり冷やし金を当てたりするなどの方法の場合、例えば、50K/sec以上の冷却速度で冷却させることが適当で、これにより結晶粒径は数100 μ m以下に抑えられ、高いゼーベック係数が得られる。好ましい冷却速度は、50K/sec~500K/secであり、平均結晶粒径を10 μ m~200 μ mにすることが可能である。

焼結

一方、焼成してSi基熱電変換材料となすことも可能で、Siリッチ相の粒界にGeなどの添加元素のリッチ相が分散、形成された組織は、焼結時に原料粉末粒子内の固溶している添加元素の偏析が起こり形成されるものである。また焼結用粉末自体の結晶組織を同様組織としておくことも有効である。

焼結用粉末自体の結晶組織をこの発明の多結晶組織とするには、溶製後の冷却速度の制御によって得られ、急冷により結晶粒径は比較的小さく抑えられ、結晶粒界に適度なSi以外の添加元素の偏析が起こり、これによって高い電気伝導率にもかかわらず、高いゼーベック係数を示す材料、粉末が得られる。さらにこの粉末を用いて焼結することにより、焼結時の添加元素の偏析がより容易にかつ有効になり、高いゼーベック係数を示す焼結体のSi基熱電変換材料が得られる。

この発明において、上記のごとく結晶粒界に適度なSi以外の添加元素の偏析が少ない原料であっても、これを粉砕し焼結することによって、焼結時に所要の偏析が発生して、目的の組織を得ることができるため、Si基溶解材の冷却速度は、特に限定されるものでない。

一方この発明において、特に焼結用粉末自体の結晶組織を図5の組織となして原料粉末に高いゼーベック係数を付与した粉末を用いるには、溶製後の冷却速度を急冷とすることが必要である。例えば、メルトクエンチなどのロール冷却法、ガスアトマイズなどの噴霧法などいずれの方法であっても採用できる。特にロール冷却法や噴霧法では冷却速度が500K/sec~1000K/sec程度と速く、結晶粒径を1~50 μ mと微細にでき、熱伝導率を低下させることが可能である。

粉末の作製方法としては、鋳塊や薄板を公知のスタンプミルやボールミルなどの公知の機械的粉砕するなどのほか、メルトクエンチで超急冷して得たりボンや細片を粉砕したりして、平均粒径が10~100 μ mの粉末にするとよい。噴霧法では結晶粒径を1~10 μ mと微細にでき、かつ粉末粒径も3~50 μ mと微細粉末が得られ、焼結後の粒成長が少なく、焼結原料粉末として最適である。

この発明において、焼結方法は、Siの融点近傍の1470~1630K程度で焼成できれば、いずれの方法でもよく、圧縮成形してから焼結する通常焼成法、圧縮成形しながら焼結するホットプレス、放電プラズマ焼結などの公知の焼結手段を適宜選定できる。なお、選定した焼結手段に応じて、真空又は不活性ガス中

の雰囲気、温度は1470~1630K、焼結時間は0.5時間以上保持する好適条件を適宜選定するとよい。

コーティング

溶解後の冷却速度を50K/secで冷却して試料用基板を作製し、その後基板を粉碎して、平均粒径30 μ mの粉末となし、放電プラズマ処理にて添加元素をコーティングした $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (at%)粉末を作製し、さらに1520~1630Kで焼結した。得られた試料の結晶組織をEPMAで観察した結果、溶融凝固による図1~図3と同様組織であること、さらにSiリッチ相のサイズが10~100 μ mと比較的小さいことを確認した。

また、SiまたはSi基粉末粒の表面に不足する添加元素を付着させておき、これを焼結することにより、図5に示すSiリッチ相の粒界に添加元素リッチ相が分散、形成された組織が得ること確認した。

Si粉末またはSiに添加元素を含有したSi粉末の表面に添加元素をコーティングまたは付着する方法は、公知の蒸着、スパッタリング、CVDなどの気相成長法、放電プラズマ処理法、添加元素を含有するガスを用いたプラズマ処理法などいずれの成長、成膜、固着、付着手段も採用でき、さらにメカノフュージョン処理にてSi粉末の表面に添加元素を埋めこむ方法も採用できる。

この発明で添加元素のコーティングとは、Si粒表面への完全な成膜から単にSi粒表面に添加元素粒が付着しているものまで意味する。すなわち、完全でなくとも焼結処理時までSi粒表面に添加元素粒が付着していればよい。また、後述するように添加元素はいずれの元素も添加できるため、元素の種類によって採用される手段が選択可能な場合から、限定されるなど種々のケースが想定され、さらに、複合添加する場合の組み合わせる元素によって選定した手段の処理条件も種々異なるため、目的とする組成に応じて上記手段、条件を適宜選定する必要がある。

例えば図6Aに示す例は、前述の方法で、鋳塊、薄板を粉碎して所定の粒度となしたSi粉末あるいは噴霧法で直接得たSi粉末のSi粒表面に添加元素を固着させたもので、固着方法は後述するような成長、成膜方法のいずれの手段であつてもよく、固着量は焼結後に目的とする組成となるように適宜選定するとよい。また、Si粒自体に所要の添加元素が含有されているSi基粒であっても同様に処理できる。かかる所要の添加元素を表面に固着したSi粒からなるSi粉末を用いて焼結することにより、図5に示すSiリッチ相の粒界に添加元素リッチ相が分散、形成された組織を得ることができる。

また、図6Bに示す例は、Si粒表面にメカノフュージョン処理にて添加元素を埋め込み、Si粒をSiリッチ粒となしたもので、所要の添加元素を表面に埋め込んだSiリッチ粒からなるSiリッチ粉末を用いて焼結することにより、図5に示すSiリッチ相の粒界に添加元素リッチ相が分散、形成された組織を得ることができる。

積層

この発明による熱電変換材料は、単結晶や多結晶シリコン基板、ガラスやセラミックス基板、樹脂基板など、あるいは樹脂膜、他の成膜上など、例えば熱電変換素子を形成するのに利用できる公知のいずれの基板、膜も使用でき、かかる基板、膜にSi層又はSiが主体となるSiを含む層と、単独又は複数の添加元素が主体となる添加元素を含む層とが積層された構成、すなわち、基板上にSi層又はSi含む層と添加元素を含む層との積層体が形成された構成を特徴としている。

例えば、図7Aに示す構成例は、結晶面が(111)または(100)の単結晶シリコン基板上に、まず添加元素を含む層としてGe+Pの薄膜層を所要厚みに成膜し、次にSiを含む層としてSiのみの薄膜層を所要厚みに成膜し、さらに上記のGe+Pの薄膜層とSiの薄膜層とを交互に積層してある。

積層後に、例えば真空中で873K、1時間の熱処理を施すと、図7Bに示すごとく、各薄膜層間で拡散が生じ、Siが拡散してきた $\text{Ge} + \text{P} + \Delta\text{Si}$ の薄膜層と、GeとPが拡散してきた $\text{Si} + \Delta\text{P} + \Delta\text{Ge}$ の薄膜層が交互に積層された積層体ができる。図7AでSiを含む層がSi+P薄膜層の場合は、熱処理後はSi+P層が $\text{Si} + \Delta\text{Ge} + \text{P}$ の薄膜層となる。

また、図8に示すごとく、添加元素を含む層としてGeとPが主体でSiも含む $\text{Ge} + \text{P} + \text{Si}$ の薄膜層を所要厚みに成膜し、次にSiを含む層としてSi+Geの薄膜層を所要厚みに成膜し、さらに上記の $\text{Ge} + \text{P} + \text{Si}$ の薄膜層とSi+Geの薄膜層とを交互に積層することにより、図7Bの熱処理後の積層状態を実現することが可能である。

単結晶シリコン基板上に成膜、積層された図7Bまたは図8に示す積層体は、その厚み方向、すなわち積層方向に図5に示すSiが主体となるSiリッチ相と、このSiリッチ相の粒界に添加元素が偏析した添加元素リッチ相とが形成された組織を具現化したことと同等であり、拡散熱処理した場合には各薄膜層平面で見ても類似した組織が形成されており、この積層体は、所要量のGeとPを含有するSi基溶湯を急冷して得た図5と同等の組織を有した熱電変換材料となる。

従って、上述のSi層又はSiを含む層と添加元素を含む層の各厚みやその積層厚み比は、目的とするSi基熱電変換材料の組成に応じて、これらが適宜分散するようにSiを含む層と添加元素を含む層の各組成や厚みを選定する必要がある。Siを含む層と添加元素を含む層の各組成を積層毎に変化させたり、積層パターンを上記の単なる交互でない種々のパターンや種々の組成の組合せとするなど、少なくとも図5に示す組織を積層方向に具現化できれば、いずれの積層手段も採用可能である。

上述のごとく基板上に成膜、積層された熱電変換材料は、この積層体全体で後述の組成となるように適宜選定されており、また積層方向に図5に示す組織を形成してあるため、目的とする熱電変換素子の温度勾配方向が上記の積層方

向となるように、当該Si基熱電変換材料によるP型半導体、S型半導体、電極膜などを適宜のパターンで成膜、積層することにより、容易に熱電変換素子を得ることができる。

成膜、積層方法は、公知の蒸着、スパッタリング、CVDなどの気相成長法、放電プラズマ処理法、添加元素を含有するガスを用いたプラズマ処理法などいずれの成長、成膜方法も採用できる。また、後述するように添加元素はいずれの元素も添加できるため、元素の種類によって採用される手段が選択可能な場合から、限定されるなど種々のケースが想定され、さらに、複合添加する場合の組み合わせる元素によって選定した手段の処理条件も種々異なるため、目的とする組成に応じて上記手段、条件を適宜選定する必要がある。また熱処理方法は、目的とする各層間に拡散を生じる条件であれば、いずれの温度条件、雰囲気、加熱方法も採用可能である。

組成

この発明において、Siに含有させる添加元素は、所要範囲内のキャリアー濃度で熱伝導率を低下させると同時に、高いゼーベック係数を得るために添加するものでいずれの元素でもよく、1種以上を0.001原子%~30原子%の範囲で含有させる。

特に、Siをp型半導体またはn型半導体とするための後述のキャリアーを発生させる元素を添加元素として選択することは好ましい。キャリアーを発生させp型半導体となすための添加元素(添加元素Apという)とn型半導体となすための添加元素(添加元素Anという)は、それぞれ0.001原子%~10原子%の範囲で含有させる。

また、添加元素Apと添加元素Anを、各群より少なくとも1種ずつ総量で0.002原子%~20原子%含有し、添加元素ApまたはAnの総量が相対する添加元素AnまたはApのそれを超えてp型半導体又はn型半導体となすために必要量だけ含有する、例えば、p型半導体を得るには、添加元素Anの総量が添加元素

Apのそれを超えてp型半導体となるのに必要量だけ含有すれば、各群の組合せは任意に選定できる。

また、添加元素がキャリアを発生させない添加元素の場合はもちろん、キャリアを発生させる元素であっても添加量や複合添加時の組み合わせなどで、別途キャリアを発生させる添加元素を必要とする場合には、先の添加元素以外にキャリアを発生させる添加元素の1種以上を0.001原子%~10原子%、好ましくは0.001原子%~5原子%の範囲で含有させる。

ここで、熱電変換材料の用途を考慮すると、熱源、使用箇所や形態、扱う電流、電圧の大小などの用途に応じて異なる条件によって、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率などの特性のいずれかに重きを置く必要が生じるが、この発明の熱電変換材料は、選択した添加元素の添加量によりキャリア濃度を選定できる。

キャリアを発生させp型半導体となすための添加元素Apとしては、Ap1グループ群(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)、遷移金属元素M₁群(M₁:Y,Mo,Zr)の各群から選択する1種又は2種以上が望ましい。中でも特に好ましい添加元素はB,Ga,Alである。

キャリアを発生させn型半導体となすための添加元素Anは、An1グループ群(N,P,As,Sb,Bi,O,S,Se,Te)、遷移金属元素M₂群(M₂:Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Nb,Ru,Rh,Pd,Ag,Hf,Ta,W,Re,Os,Ir,Pt,Au、但しFeは10原子%以下)、希土類元素群RE(RE:La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb,Lu)の各群から選択する1種又は2種以上が望ましい。中でも特に好ましい添加元素はP,As,Sb,Cuである。

また、キャリア濃度を選定する例を説明すると、前述の添加元素のAp1グループ群元素を単独又は複合して0.001原子%~0.5原子%含有して、キャリア濃度が $10^{17} \sim 10^{20} (\text{M/m}^3)$ であるp型半導体を得られ、また、Ap1グループ

群元素を0.5原子%~5.0原子%含有して、キャリアー濃度が $10^{19} \sim 10^{21}(\text{M/m}^3)$ であるp型半導体が得られる。

同様に、前述の添加元素のAn1グループ群元素を単独又は複合して0.001原子%~0.5原子%含有して、キャリアー濃度が $10^{17} \sim 10^{20}(\text{M/m}^3)$ であるn型半導体を得られ、また、An1グループ群を0.5原子%~10原子%含有して、キャリアー濃度が $10^{19} \sim 10^{21}(\text{M/m}^3)$ であるn型半導体を得られる。

前述の添加元素のAp1またはAn1グループ群元素を含有させて、キャリアー濃度が $10^{19} \sim 10^{21}(\text{M/m}^3)$ となるように0.5~5.0原子%添加したとき、高効率な熱電変換素子を得られ、優れた熱電変換効率を有するが、その熱伝導率が室温で $50 \sim 150 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 程度であり、熱伝導率を低下させることができれば、さらに性能指数ZTを向上させることが期待できる。

この発明において、Ⅲ族元素とⅤ族元素の各々を少なくとも1種ずつ添加して、キャリアー濃度を $10^{19} \sim 10^{21}(\text{M/m}^3)$ に制御することにより、キャリアー濃度を変えずにフォノンの散乱を大きくすることが可能で、熱伝導率を低下させることが可能である。また、Ⅲ族元素をⅤ族元素より0.3~5原子%多く含有させるとp型半導体を得られ、Ⅴ族元素をⅢ族元素より0.3~5原子%多く含有させるとn型半導体を得られる。

また、Ⅲ族元素とⅤ族元素以外で熱伝導率の低下が達成できるか検討したところ、Siに、Ⅲ族-Ⅴ族化合物半導体あるいはⅡ族-Ⅵ族化合物半導体を添加して、さらにⅢ族元素またはⅤ族元素の少なくとも1種を添加し、キャリアー濃度を $10^{19} \sim 10^{21}(\text{M/m}^3)$ に制御することにより、Si中のキャリアー濃度を変えずに結晶構造を乱すことが可能で、熱伝導率が室温で $50 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 以下にすることができ、高効率な熱電変換材料が得られる。

さらに、Siへの他の添加元素について種々検討した結果、SiにGe,C,SnのⅣ族元素を0.1~5原子%含有し、Siの元素の一部を原子量の異なるⅣ族元素に置

換することにより、結晶中のフォノンの散乱が大きくなり、半導体の熱伝導率を低下させ、室温で50W/m·K以下にすることが可能である。

この発明の熱電変換材料において、以上のⅢ族元素やⅤ族元素以外の元素で、同様にSiに添加可能であるかを調査したところ、p型、n型半導体になるものであれば、特に制限されるものはないが、あまりイオン半径の異なる元素を添加すると、ほとんどが粒界相に析出してしまうので、イオン半径はSiのそれに比較的近い元素が好ましいことを確認した。

この発明による熱電変換材料において、特に添加元素としてGe,C,Snのうち1種以上を選択する場合は、このキャリアを発生させない添加元素を0.1~10原子%の範囲で含有させ、キャリアを発生させる添加元素の1種以上を0.001原子%~20原子%の範囲で含有させる組成が好ましい。

すなわち、熱電変換材料において、Ge,C,Snの1種以上が0.1原子%未満では熱伝導率が大きいため、高い性能指数は得られず、また、10原子%を超えると熱伝導率は若干低下するが、同時に粒内のSiリッチ相にもⅣ族元素が拡散し、固溶するため、Siの高いゼーベック係数が低下し、性能指数を低下させる原因となる。よって、Si以外のⅣ族元素の含有は0.1~10原子%、好ましくは5~10原子%の範囲である。

さらに、Ⅲ族-Ⅴ族化合物半導体あるいはⅡ族-Ⅵ族化合物半導体を添加するのは、材料のキャリア濃度を変えず熱伝導率の低下を目的としており、1原子%未満では目的の効果が得られず、10原子%を超えて添加しても熱伝導率の低下がほとんどないため、1~10原子%の添加が望ましい。

気孔率

発明者らは、気孔率が制御されたp型Si-Ge半導体を作製するために以下の工程を採用した。すなわち、まず遷移金属元素、Ⅱ族元素、Ⅲ族元素をキャリア濃度が $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M/m}^3)$ になるように、単独もしくは複合添加して溶解したインゴットを粗粉碎、ディスクミル粉碎、ジェットミル粉碎した。その後、

該粉末の成形温度、圧力の条件を変えてホットプレス処理や放電プラズマ焼結した。気孔率を制御したp型半導体の熱電変換材料を熱電変換特性を測定した。

Bを0.3原子%添加した $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ p型半導体では、ゼーベック係数と電気抵抗は気孔率40%までは気孔率によって大きな変化はなかったが、熱伝導率は気孔率5%から気孔率の増加とともに大幅に低下し、気孔率40%でアーク溶解したインゴットの約30%まで低下することが分かった。

p型半導体では、気孔率5%未満では、熱伝導率はインゴットのそれと殆ど変わらず、また気孔率が40%を超えると、ゼーベック係数が低下し、また電気抵抗率も増加するので、結果的に性能指数が低下することが分かった。ここで気孔率(X%)はインゴットの密度を100%としてホットプレス品の相対密度(Y%)から、 $(100-Y)(\%)$ の計算式より求めた。

一方、気孔率が制御されたn型Si基材料を作製するために以下の工程を採用した。すなわち、まず希土類元素、V族元素、VI族元素をキャリアー濃度が $10^{19}\sim 10^{21}(\text{M}/\text{m}^3)$ になるように、単独もしくは複合添加して溶解したインゴットを粗粉碎、ディスクミル粉碎、ジェットミル粉碎した。その後、該粉末の成形温度、圧力の条件を変えてホットプレス処理や放電プラズマ焼結した。気孔率が制御されたn型半導体の熱電変換材料を熱電変換特性を測定した。

Pを0.4原子%添加した $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ n型半導体では、ゼーベック係数と電気抵抗はp型半導体同様に気孔率40%までは気孔率によって大きな変化はなかったが、熱伝導率は気孔率5%から気孔率の増加とともに大幅に低下し、気孔率40%でアーク溶解したインゴットの約30%まで低下することが分かった。

n型半導体では、気孔率5%未満では熱伝導率はインゴットのそれと殆ど変わらず、また気孔率が40%を超えると、ゼーベック係数が低下し、また電気抵抗率も増加するので、結果的に性能指数が低下することが分かった。

この発明において、ホットプレス処理条件は、温度1423～1573K、圧力25～150MPaが好ましい。温度が1423K未満では焼結体の気孔率が40%を超え、また温度が1573Kを超えると一部溶解する現象が起こる。また圧力は所定の気孔率になるように適宜選定すればよい。

この発明において、放電プラズマ焼結処理条件は、温度1503K～1573K、圧力25～150MPaが好ましい。温度が1503K未満では焼結体の気孔率が40%を超え、又温度が1573Kを超えると一部溶解する現象が起こる。

実 施 例

実施例1

P型およびN型のSi熱電変換半導体を作製するために、高純度Si(10N)と添加元素(キャリアーを発生させる添加元素をAp,An、キャリアーを発生させない添加元素Bncで示す。以下の実施例における添加元素はすべて同様である。)を表1に示すように配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。アーク溶解での溶解温度は約1900Kであり、溶解材は水冷された銅製の台盤により50～100K/secの冷却速度で冷却された。得られた材料の平均結晶粒径は約50～100 μ mであった。

得られたボタン状のインゴットを、5×5×15mm、10×10×2mm、外径10×2mmの形状に切断加工し、それぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリアー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数($ZT=S^2T/\rho\kappa$)を表2に示す。

ゼーベック係数は、昇温しながら高温部と低温部の温度差を約6Kになるように設定し、試料の熱起電力をデジタルマルチメーターで測定した後、温度差で割った値として求めた。また、ホール係数の測定は、交流法により行い、キャリアー濃度と同時に四端子法により電気抵抗を測定した。熱伝導率は、レーザーフラッシュ法により測定を行った。

実施例2

p型およびn型のSi熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)と添加元素を表3に示すように配合した後、黒鉛るつぼに挿入し、真空中(10^{-4} Torr)の高周波溶解炉にて溶解した。溶解温度は約1900Kで、鑄込み温度は約1800Kで厚さ10mmの鑄型に鑄込んだ。溶解材の冷却速度は10~50K/secであり、材料の平均結晶粒径は約100~500 μ mであった。

得られたインゴットを5×5×15mm、10×10×2mm、外径10×2mmの形状に切断加工し、実施例1と同方法でそれぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリアー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数($ZT=S^2T/\rho\kappa$)を表4に示す。

実施例3

p型およびn型のSi熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)と添加元素を表5に示すように配合した後、黒鉛るつぼに挿入し、真空中(10^{-4} Torr)の高周波溶解炉にて溶解し、約1800Kで均質に溶解したことを確認した。

その後、上記黒鉛るつぼの上部を1700Kに下げてSiの種結晶を溶湯上部に接触させ、溶湯をゆっくりと引き上げた。るつぼの内径は100mmで、引き上げ速度は0.3~1mm/secで行い、引き上げ結晶を多結晶化するために5秒に1回の間隔で径に振動を与えた。得られた材料の平均結晶粒径は約1~10mmであった。

得られた試料を5×5×15mm、10×10×2mm、外径10×2mmの形状に切断加工し、実施例1と同方法でそれぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリアー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数($ZT=S^2T/\rho\kappa$)を表6に示す。

表1

No.	添加元素 Bnc	添加量 (at%)	添加元素 Ap,An	添加量 (at%)	溶解温度 (K)	冷却速度 (K/sec)	結晶粒径 (μm)
1			B	0.3	1900	50	100
2			Al	1	1900	50	100
3	Ge	3	B	0.3	1900	50	100
4	Ge	3	B	0.3	1900	100	50
5	Ge	3	Ga	1	1900	50	100
6			P	1	1900	50	100
7			As	1	1900	50	100
8	Ge	3	P	1	1900	50	100
9	Ge	3	P	1	1900	100	50
10	Ge	3	Sb	3	1900	50	100

表2

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
1	0.267	1.15	37	0.18
2	0.231	1.24	45	0.11
3	0.272	1.18	12	0.57
4	0.286	1.25	9	0.80
5	0.291	1.37	10	0.68
6	-0.301	1.24	42	0.19
7	-0.318	1.31	48	0.18
8	-0.305	1.28	12	0.67
9	-0.314	1.33	9	0.91
10	-0.332	1.42	10	0.85

表3

No.	添加元素 Bnc	添加量 (at%)	添加元素 Ap,An	添加量 (at%)	溶解温度 (K)	冷却速度 (K/sec)	結晶粒径 (μm)
11			B	0.3	1900	30	250
12			Al	1	1900	30	250
13	Ge	3	B	0.3	1900	50	100
14	Ge	3	B	0.3	1900	30	250
15	Ge	3	B	0.3	1900	10	500
16	Ge	3	Ga	1	1900	30	250
17			P	1	1900	30	250
18			As	1	1900	30	250
19	Ge	3	P	1	1900	50	100
20	Ge	3	P	1	1900	30	250
21	Ge	3	P	1	1900	10	500
22	Ge	3	Sb	3	1900	30	250

表4

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot \text{m}$)	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
11	0.272	1.08	42	0.18
12	0.234	1.18	48	0.11
13	0.278	1.16	14	0.52
14	0.280	1.12	13	0.59
15	0.282	1.09	12	0.67
16	0.294	1.33	12	0.60
17	-0.309	1.20	48	0.18
18	-0.321	1.29	52	0.17
19	-0.306	1.25	14	0.59
20	-0.309	1.21	13	0.67
21	-0.312	1.19	12	0.75
22	-0.337	1.40	12	0.74

表5

No.	添加元素 Bnc	添加量 (at%)	添加元素 Ap,An	添加量 (at%)	引上温度 (K)	引上速度 (mm/sec)	結晶粒径 (mm)
31			B	0.3	1900	0.3	3
32			Al	1	1900	0.3	3
33	Ge	3	B	0.3	1900	1	1
34	Ge	3	B	0.3	1900	0.3	3
35	Ge	3	B	0.3	1900	0.1	9
36	Ge	3	Ga	1	1900	0.3	3
37			P	1	1900	0.3	3
38			As	1	1900	0.3	3
39	Ge	3	P	1	1900	1	1
40	Ge	3	P	1	1900	0.3	3
41	Ge	3	P	1	1900	0.1	9
42	Ge	3	Sb	3	1900	0.3	3

表6

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot \text{m}$)	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
31	0.275	1.05	45	0.18
32	0.237	1.14	51	0.11
33	0.280	1.19	17	0.43
34	0.283	1.13	15	0.52
35	0.285	1.10	14	0.58
36	0.298	1.30	14	0.54
37	-0.311	1.17	51	0.18
38	-0.324	1.26	54	0.17
39	-0.309	1.22	16	0.54
40	-0.311	1.20	14	0.63
41	-0.315	1.18	13	0.71
42	-0.339	1.38	13	0.70

実施例4

p型およびn型のSi熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)と添加元素を表7に示すように配合した後、黒鉛るつぼを用いて高周波溶解炉にて真空溶解した。溶解後10mm厚みの鋳型に鋳込み、そのインゴットを砕いた後、スタンプミルおよびボールミルにて平均結晶粒径1~50 μ mに粉碎した。ボールミルは湿式でキシレン溶媒を用いた。

粉碎した原料粉末を1325K \times 1時間、100MPa、Ar中でホットプレスを行い焼結体を得た。得られた焼結体試料を、5 \times 5 \times 15mm、10 \times 10 \times 2mm、外径10 \times 2mmの形状に切断加工し、それぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリアー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数($ZT=S^2T/\rho\kappa$)を表8に示す。

実施例5

p型およびn型のSi熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)と添加元素を表9に示すように配合した後、黒鉛るつぼを用いて高周波溶解炉で真空溶解した。溶解後10mm厚みの鋳型に鋳込み、板状インゴットを得た。その後インゴットを粉碎し、さらに、スタンプミルおよびジェットミルにて平均結晶粒径1~30 μ mに微粉碎した。ジェットミルはN₂ガスを用い、圧力は0.7MPaで行った。

微粉碎した原料粉末を5 \times 5 \times 15mm、10 \times 10 \times 2mm、外径10 \times 2mmの形状に200MPaの圧力で圧縮成形し、1325K \times 5時間、真空中で焼結を行った。得られた焼結体のそれぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリアー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を実施例4と同方法で測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数($ZT=S^2T/\rho\kappa$)を表10に示す。

実施例6

p型およびn型のSi熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)と添加元素を表11に示すように配合した後、黒鉛るつぼを用いて高周波溶解炉で真空溶解

した。溶解された溶湯は内径3mmのノズルから出湯し、その溶湯にArガスを3MPaで吹きつけて急冷し、平均粒径30~100 μ mの球状のアトマイズ粉を得た。このアトマイズ粉の冷却速度は500~1000K/secであり、平均結晶粒径は1~30 μ mであった。

得られたアトマイズ粉をAr雰囲気中で放電プラズマ焼結した。焼結条件は1325K \times 3分間で行った。焼結体試料は、5 \times 5 \times 15mm、10 \times 10 \times 2mm、外径10 \times 2mmの形状に切断加工し、それぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリアー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を実施例4と同方法で測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数($ZT = S^2T/\rho\kappa$)を表12に示す。

表7

No.	添加 元素 Bnc	添加量 (at%)	添加 元素 Ap,An	添加量 (at%)	粉碎 時間 (h)	粉末粒径 (μm)	焼結温度 (K)	焼結 時間 (h)
1			B	0.3	20	10	1325	1
2			Al	1	20	10	1325	1
3	Ge	3	B	0.3	10	30	1325	1
4	Ge	3	B	0.3	20	10	1325	1
5	Ge	3	B	0.3	50	3	1325	1
6	Ge	3	Ga	1	20	10	1325	1
7			P	1	20	10	1325	1
8			As	1	20	10	1325	1
9	Ge	3	P	1	10	30	1325	1
10	Ge	3	P	1	20	10	1325	1
11	Ge	3	P	1	50	3	1325	1
12	Ge	3	Sb	3	20	10	1325	1

表8

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
1	0.267	1.27	29	0.21
2	0.231	1.31	31	0.14
3	0.272	1.28	11	0.58
4	0.286	1.30	9	0.72
5	0.283	1.33	7	0.95
6	0.291	1.41	9	0.73
7	-0.301	1.29	30	0.26
8	-0.318	1.34	32	0.26
9	-0.305	1.30	10	0.79
10	-0.309	1.34	9	0.87
11	-0.314	1.37	8	0.99
12	-0.332	1.45	9	0.93

表9

No.	添加 元素 Bnc	添加量 (at%)	添加 元素 Ap,An	添加量 (at%)	原料供給量 (g/sec)	粉末粒径 (μm)	焼結温度 (K)	焼結 時間 (時間)
21			B	0.3	0.5	5	1300	5
22			Al	1	0.5	5	1300	5
23	Ge	3	B	0.3	1	10	1300	5
24	Ge	3	B	0.3	0.5	5	1300	5
25	Ge	3	B	0.3	0.25	3	1300	5
26	Ge	3	Ga	1	0.5	5	1300	5
27			P	1	0.5	5	1300	5
28			As	1	0.5	5	1300	5
29	Ge	3	P	1	1	10	1300	5
30	Ge	3	P	1	0.5	5	1300	5
31	Ge	3	P	1	0.25	3	1300	5
32	Ge	3	Sb	3	0.5	5	1300	5

表10

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot \text{m}$)	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
21	0.269	1.36	25	0.23
22	0.235	1.41	29	0.15
23	0.274	1.39	10	0.59
24	0.277	1.42	8	0.74
25	0.281	1.46	6	0.99
26	0.294	1.53	7	0.89
27	-0.303	1.35	27	0.28
28	-0.320	1.41	29	0.28
29	-0.309	1.42	9	0.82
30	-0.311	1.49	7	1.02
31	-0.314	1.55	6	1.17
32	-0.336	1.60	97	1.11

表11

No.	添加 元素 Bnc	添加量 (at%)	添加 元素 Ap,An	添加量 (at%)	噴霧 压力 MPa	粉末粒径 (μm)	焼結温度 (K)	焼結時間 (sec)
41			B	0.3	5	50	1325	180
42			Al	1	5	50	1325	180
43	Ge	3	B	0.3	3	75	1325	180
44	Ge	3	B	0.3	5	50	1325	180
45	Ge	3	B	0.3	8	30	1325	180
46	Ge	3	Ga	1	5	50	1325	180
47			P	1	5	50	1325	180
48			As	1	5	50	1325	180
49	Ge	3	P	1	3	75	1325	180
50	Ge	3	P	1	5	50	1325	180
51	Ge	3	P	1	8	30	1325	180
52	Ge	3	Sb	3	5	50	1325	180

表12

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot \text{m}$)	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
41	0.271	1.40	21	0.27
42	0.238	1.44	24	0.18
43	0.277	1.42	9	0.66
44	0.279	1.46	7	0.84
45	0.283	1.49	6	0.99
46	0.298	1.58	7	0.88
47	-0.306	1.39	23	0.32
48	-0.323	1.46	27	0.29
49	-0.311	1.47	9	0.80
50	-0.314	1.53	7	1.01
51	-0.317	1.58	6	1.17
52	-0.339	1.63	7	1.11

実施例7

Si熱電変換半導体の母粒子を作製するために、高純度Si又は $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ を黒鉛るつぼを用いて高周波溶解炉で真空溶解した。溶解後10mm厚みの鋳型に鋳込み、その後インゴットを砕いた後、スタンプミルおよびボールミルにて平均粒径10~50 μm に粉碎した。ボールミルは湿式でキシレン溶媒を用いた。粉碎した粉末(母粒子)を 10^{-3}Torr の真空チャンバーに挿入し、表面に表13に示すキャリアーを発生させる添加元素をコーティング(膜厚10~100 μm)させた。

得られた粉末を1325K \times 1時間、100MPa、Ar中でホットプレスを行い焼結体を得た。焼結体試料を5 \times 5 \times 15mm、10 \times 10 \times 2mm、外径10 \times 2mmの形状に切断加工し、それぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリアー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数($ZT=S^2T/\rho\kappa$)を表14に示す。

実施例8

p型およびn型のSi熱電変換半導体の母粒子を作製するために、高純度Si又は $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ を黒鉛るつぼを用いて高周波溶解炉で真空溶解した。溶解後10mm厚みの鋳型に鋳込み、板状インゴットを得た。その後インゴットを粉碎し、さらにスタンプミルおよびジェットミルにて平均粒径1~10 μm に微粉碎した。ジェットミルは N_2 ガスを用い、圧力は0.7MPaで行った。

得られた粉末(母粒子)をチャンバー内に入れ、 SiH_4 ガスまたは GeH_4 ガスでプラズマ処理し、粉末にB、Al、Ga、P、As、Sbなどのキャリアーを発生させる添加元素を表15に示す膜厚みでコーティングさせた。

コーティングされた原料粉末を5 \times 5 \times 15mm、10 \times 10 \times 2mm、外径10 \times 2mmの形状に200MPaの圧力で圧縮成形し、1325K \times 5h、真空中で焼結を行った。その焼結体のゼーベック係数、ホール係数(キャリアー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を実施例1と同測定法にて測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数($ZT=S^2T/\rho\kappa$)を表16に示す。

実施例9

Si熱電変換半導体の母粒子を作製するために、高純度Si(10N)を黒鉛るつぼを用いて高周波溶解炉で真空溶解した。溶解後10mm厚みの鋳型に鋳込み、板状インゴットを得た。その後インゴットを粉碎し、さらにスタンプミルおよびボールミルにて平均粒径10~50 μ mに微粉碎した。ボールミルは湿式でキシレン溶媒を用いた。

また、Siの周りにコーティングさせる子粒子を作製するための添加元素を表17に示すように配合した後、黒鉛るつぼを用いて高周波溶解炉で真空溶解した。溶解された溶湯は内径3mmのノズルから出湯し、その溶湯にArガスを3MPaで吹きつけて急冷し、平均粒径30~100 μ mであった。得られた母粒子に子粒子をメカノフュージョンにて子粒子が所定の重量比に成るようにコーティングさせた。

コーティングされた原料粉末をAr雰囲気中で放電プラズマ焼結した。焼結条件は1325K \times 180secであった。焼結した試料は、5 \times 5 \times 15mm、10 \times 10 \times 2mm、外径10 \times 2mmの形状に切断加工し、それぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリアー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を実施例1と同測定法にて測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数($ZT = S^2T/\rho_K$)を表18に示す。

表13

No.	母粒子の 組成	母粒子の 粒径 (μm)	添加 元素	コーティング 膜厚 (nm)	焼結温度 (K)	焼結時間 (時間)
1	Si	10	B	10	1325	1
2	Si	30	B	30	1325	1
3	Si	30	Al	50	1325	1
4	Si _{0.97} Ge _{0.03}	10	B	10	1325	1
5	Si _{0.97} Ge _{0.03}	30	B	30	1325	1
6	Si _{0.97} Ge _{0.03}	30	Ga	50	1325	1
7	Si	10	P	30	1325	1
8	Si	30	P	60	1325	1
9	Si	30	As	90	1325	1
10	Si _{0.97} Ge _{0.03}	10	P	30	1325	1
11	Si _{0.97} Ge _{0.03}	30	P	60	1325	1
12	Si _{0.97} Ge _{0.03}	30	Sb	90	1325	1

表14

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
1	0.267	1.31	29	0.21
2	0.259	1.28	31	0.19
3	0.234	1.41	35	0.12
4	0.271	1.35	9	0.66
5	0.269	1.33	11	0.54
6	0.289	1.42	10	0.65
7	-0.301	1.30	30	0.26
8	-0.299	1.28	32	0.24
9	-0.293	1.32	37	0.19
10	-0.309	1.34	9	0.87
11	-0.306	1.30	10	0.79
12	-0.329	1.48	10	0.80

表15

No.	母粒子の組成	母粒子の粒径(μm)	添加元素	コーティング膜厚(nm)	焼結温度(K)	焼結時間(時間)
21	Si	3	B	3	1325	5
22	Si	10	B	10	1325	5
23	Si	10	Al	15	1325	5
24	Si _{0.97} Ge _{0.03}	3	B	3	1325	5
25	Si _{0.97} Ge _{0.03}	10	B	10	1325	5
26	Si _{0.97} Ge _{0.03}	10	Ga	15	1325	5
27	Si	3	P	10	1325	5
28	Si	10	P	20	1325	5
29	Si	10	As	30	1325	5
30	Si _{0.97} Ge _{0.03}	3	P	10	1325	5
31	Si _{0.97} Ge _{0.03}	10	P	20	1325	5
32	Si _{0.97} Ge _{0.03}	10	Sb	30	1325	5

表16

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
21	0.271	1.39	24	0.24
22	0.262	1.31	29	0.20
23	0.237	1.46	31	0.14
24	0.273	1.40	8	0.73
25	0.271	1.37	10	0.59
26	0.291	1.46	10	0.64
27	-0.303	1.35	26	0.29
28	-0.301	1.32	29	0.26
29	-0.295	1.37	32	0.22
30	-0.311	1.39	8	0.96
31	-0.309	1.36	9	0.86
32	-0.331	1.52	9	0.88

表17

No.	母粒子の組成	母粒子の粒径(μm)	子粒子の組成	子粒子の粒径(μm)	焼結温度(K)	焼結時間(sec)
41	Si	10	B	1	1325	180
42	Si	30	B	3	1325	180
43	Si	30	Al	3	1325	180
44	Si	10	Ge _{0.9} B _{0.1}	1	1325	180
45	Si	30	Ge _{0.9} B _{0.1}	3	1325	180
46	Si	30	Ge _{0.9} Ga _{0.1}	3	1325	180
47	Si	10	P	1	1325	180
48	Si	30	P	3	1325	180
49	Si	30	As	3	1325	180
50	Si	10	Ge _{0.8} P _{0.2}	1	1325	180
51	Si	30	Ge _{0.8} P _{0.2}	3	1325	180
52	Si	30	Ge _{0.8} Sb _{0.2}	3	1325	180

表18

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
41	0.273	1.40	28	0.21
42	0.265	1.33	31	0.19
43	0.240	1.49	33	0.13
44	0.275	1.42	9	0.65
45	0.274	1.39	10	0.59
46	0.294	1.48	10	0.64
47	-0.304	1.37	28	0.27
48	-0.302	1.35	30	0.25
49	-0.297	1.39	33	0.21
50	-0.314	1.41	9	0.85
51	-0.312	1.39	10	0.77
52	-0.333	1.54	10	0.79

実施例10

Si(111)ウェーハを 10^{-6} Torrの真空チャンバー内に挿入し、電子ビーム加熱にて表19に示す元素をA層とB層としてそれぞれ表19に示す厚みで交互に50回成膜、積層させた。

得られたSiウェーハ上の試料を 5×15 mm、 10×10 mm、外径10mmの形状に切断加工し、それぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリアー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率をSiウェーハと共に測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数($ZT = S^2T/\rho_K$)を表20に示す。

ゼーベック係数は、昇温しながら高温部と低温部の温度差を約6Kになるように設定し、試料の熱起電力をデジタルマルチメーターで測定した後、温度差で割った値として求めた。また、ホール係数の測定は、交流法により行い、キャリアー濃度と同時に四端子法により電気抵抗を測定した。熱伝導率は、レーザーフラッシュ法により測定を行った。

実施例11

Si(111)ウェーハ基板を 10^{-2} Torrの真空チャンバー内に挿入し、スパッタにて表21に示す元素をA層とB層としてそれぞれ表1に示す厚みで交互に50回成膜、積層させた。

得られたSiウェーハ上の試料を 5×15 mm、 10×10 mm、外径10mmの形状に切断加工し、それぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリアー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率をSiウェーハと共に測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数($ZT = S^2T/\rho_K$)を表22に示す。

表19

No.	A層の組成	A層膜厚(nm)	B層の組成	B層膜厚(nm)	周期(回)	熱処理温度(K)	熱処理時間(h)
1	Si	20	B	1	50	873	1
2	Si	50	B	3	50	873	1
3	Si	50	Al	3	50	873	1
4	Si	20	Ge _{0.9} B _{0.1}	1	50	873	1
5	Si	50	Ge _{0.9} B _{0.1}	3	50	873	1
6	Si	50	Ge _{0.8} Ga _{0.2}	3	50	873	1
7	Si	20	P	2	50	873	1
8	Si	50	P	5	50	873	1
9	Si	50	As	5	50	873	1
10	Si	20	Ge _{0.8} P _{0.2}	2	50	873	1
11	Si	50	Ge _{0.8} P _{0.2}	5	50	873	1
12	Si	50	Ge _{0.8} Sb _{0.2}	5	50	873	1

表20

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
1	0.273	1.51	21	0.26
2	0.264	1.47	24	0.22
3	0.241	1.75	29	0.13
4	0.278	1.59	7	0.76
5	0.276	1.49	8	0.70
6	0.295	1.82	8	0.66
7	-0.309	1.62	19	0.34
8	-0.306	1.53	21	0.32
9	-0.300	1.64	28	0.22
10	-0.316	1.57	7	1.00
11	-0.312	1.53	8	0.87
12	-0.334	1.67	8	0.92

表21

No.	A層の組成	A層膜厚 (nm)	B層の組成	B層膜厚 (nm)	周期 (回)	熱処理 温度(K)	熱処理 時間(h)
21	Si	20	B	1	50	873	1
22	Si	50	B	3	50	873	1
23	Si	50	Al	3	50	873	1
24	Si _{0.9} Ge _{0.1}	20	B	1	50	873	1
25	Si _{0.9} Ge _{0.1}	50	B	3	50	873	1
26	Si _{0.9} Ge _{0.1}	50	Ga	3	50	873	1
27	Si	20	P	2	50	873	1
28	Si	50	P	5	50	873	1
29	Si	50	As	5	50	873	1
30	Si _{0.9} Ge _{0.1}	20	P	2	50	873	1
31	Si _{0.9} Ge _{0.1}	50	P	5	50	873	1
32	Si _{0.9} Ge _{0.1}	50	Sb	5	50	873	1

表22

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
21	0.269	1.41	23	0.25
22	0.261	1.37	25	0.22
23	0.237	1.64	30	0.13
24	0.272	1.49	8	0.68
25	0.270	1.40	9	0.64
26	0.290	1.72	9	0.60
27	-0.301	1.52	21	0.31
28	-0.299	1.43	23	0.30
29	-0.294	1.54	29	0.21
30	-0.311	1.47	8	0.90
31	-0.306	1.43	9	0.80
32	-0.328	1.57	9	0.84

実施例12

p型のSi基熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)とIV族元素(Ge,C,Sn、キャリアーを発生させない添加元素Bnc)とIII族元素(キャリアーを発生させる添加元素Ap,An)を表23に示すように配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを5×5×5mm、10×10×2mm、10φ×2mmの形状に切断加工し、それぞれゼーバック係数(S)、ホール係数(キャリアー濃度(n)と電気抵抗率(ρ)を含む)、熱伝導率(κ)を測定した。

ゼーバック係数は高温部と低温部の温度差を6Kに設定し、高温部と低温部の平均温度が200℃でのP型半導体の熱起電力をデジタルマルチメーターで測定した後、温度差(6K)で割った値として求めた。また、ホール係数の測定は、437Kで0.4Tの交流磁場をかけて行い、キャリアー濃度と同時に4端子法で電気抵抗率の測定を行った。さらに、熱伝導率はレーザーフラッシュ法により437Kで行った。

得られた測定値と、性能指数($Z=S^2/\rho\kappa$)を表23、表24に示す。なお、比較材としてSi-Ge合金(Ge30at%)、Geを添加しないSiの測定値を記載した。

実施例13

N型のSi基熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)とIV族元素(Ge,C,Sn、キャリアーを発生させない添加元素Bnc)とV族元素(キャリアーを発生させる添加元素Ap,An)を表24に示すように配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを5×5×5mm、10×10×2mm、10φ×2mmの形状に切断加工した。

それぞれゼーバック係数(S)、ホール係数(キャリアー濃度(n)と電気抵抗率(ρ)を含む)、熱伝導率(κ)を実施例1と同様に測定した。得られた測定値と、性能指数($Z=S^2/\rho\kappa$)を表25、表26に示す。なお、比較材としてSi-Ge合金(Ge30at%)、Geを添加しないSiの測定値を記載した。

実施例14

p型およびn型のSi基熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)とIV族元素(Ge,C,Sn、キャリアーを発生させない添加元素Bnc1)とⅢ族-V族化合物半導体(GaP,GsP)又はⅡ族-VI族化合物半導体(ZnS)(化合物半導体はキャリアーを発生させない添加元素Bnc2)、およびキャリアーを発生させるⅡ族元素、Ⅲ族元素もしくはV族元素、VI族元素を表25に示すように配合した後、40kPaのArガス雰囲気中で高周波溶解炉で溶解した。

得られたインゴットを $5\times 5\times 5\text{mm}$ 、 $10\times 10\times 2\text{mm}$ 、 $10\phi\times 2\text{mm}$ の形状に切断加工し、それぞれゼーベッタ係数(S)、ホール係数(キャリアー濃度(n)と電気抵抗率(ρ)を含む)、熱伝導率(κ)を測定した。得られた測定値と、性能指数($Z=S^2/\rho\kappa$)を表27、表28に示す。なお、比較材としてⅢ族-V族化合物半導体又はⅡ族-VI族化合物半導体を添加しないSi-Ge合金(Ge6.5at%)の測定値を記載した。

表23

	No.	母体	添加元素Bnc		添加元素Ap,An		キャリアー濃度 n(M/m ³)
			元素名	添加量 (at%)	元素名	添加量 (at%)	
実施例	1	Si	Ge	5	B	0.3	$1.82 \times 10^{+20}$
	2	Si	Ge	6.5	B	0.3	$1.78 \times 10^{+20}$
	3	Si	Ge	8	Al	0.3	$1.65 \times 10^{+20}$
	4	Si	Ge	10	B	0.3	$1.68 \times 10^{+20}$
	5	Si	Ge	10	B+Al	3+5	$4.71 \times 10^{+20}$
	6	Si	C	6.5	B	0.3	$1.72 \times 10^{+20}$
	7	Si	C	8	Al	0.3	$1.77 \times 10^{+20}$
	8	Si	Sn	6.5	B	0.3	$1.62 \times 10^{+20}$
比較例	9	Si	Ge	3	B	0.3	$1.90 \times 10^{+20}$
	10	Si	Ge	12	B	0.3	$1.65 \times 10^{+20}$
	11	Si	Ge	20	B	0.3	$1.54 \times 10^{+20}$
	12	Si	Ge	30	B	0.3	$1.59 \times 10^{+20}$
	13	Si	-	-	B	0.3	$2.00 \times 10^{+20}$

表24

	No.	熱電特性			
		ゼーベック係数 S(mV/K)	電気抵抗 $\rho(\Omega \cdot m)$	熱伝導率 $\kappa(W/m \cdot K)$	性能指数 (/K)
実 施 例	1	0.30	7.70×10^{-6}	8.2	1.4×10^{-3}
	2	0.32	7.90×10^{-6}	7.6	1.7×10^{-3}
	3	0.34	8.10×10^{-6}	7.2	2.0×10^{-3}
	4	0.33	8.30×10^{-6}	6.8	1.9×10^{-3}
	5	0.20	4.20×10^{-6}	5.3	1.8×10^{-3}
	6	0.27	6.90×10^{-6}	10.0	1.1×10^{-3}
	7	0.26	7.40×10^{-6}	8.5	1.1×10^{-3}
	8	0.29	8.20×10^{-6}	10.9	9.4×10^{-4}
比 較 例	9	0.29	7.60×10^{-6}	14.0	7.9×10^{-4}
	10	0.26	9.40×10^{-6}	6.8	1.0×10^{-3}
	11	0.24	9.90×10^{-6}	6.6	8.8×10^{-4}
	12	0.22	8.70×10^{-6}	6.3	8.8×10^{-4}
	13	0.33	7.30×10^{-6}	65.0	2.3×10^{-4}

表25

	No.	母体	添加元素Bnc		添加元素Ap,An		キャリアー濃度 n(M/m ³)
			元素名	添加量 (at%)	元素名	添加量 (at%)	
実 施 例	21	Si	Ge	<u>5</u>	P	1.0	$1.92 \times 10^{+20}$
	22	Si	Ge	6.5	P	1.0	$1.84 \times 10^{+20}$
	23	Si	Ge	8	As	1.0	$1.69 \times 10^{+20}$
	24	Si	Ge	10	P	1.0	$1.73 \times 10^{+20}$
	25	Si	Ge	10	P+Sb	3.0+5.0	$4.01 \times 10^{+20}$
	26	Si	C	6.5	P	1.0	$1.85 \times 10^{+20}$
	27	Si	C	8	Bi	1.0	$1.76 \times 10^{+20}$
	28	Si	Sn	6.5	P	1.0	$1.82 \times 10^{+20}$
比 較 例	29	Si	Ge	3	P	1.0	$1.98 \times 10^{+20}$
	30	Si	Ge	12	P	1.0	$1.67 \times 10^{+20}$
	31	Si	Ge	20	P	1.0	$1.61 \times 10^{+20}$
	32	Si	Ge	30	P	1.0	$1.62 \times 10^{+20}$
	33	Si	-	-	P	1.0	$2.08 \times 10^{+20}$

表26

	No.	熱電特性			
		ゼーベック係数 S(mV/K)	電気抵抗 $\rho(\Omega \cdot m)$	熱伝導率 $\kappa(W/m \cdot K)$	性能指数 (/K)
実 施 例	21	-0.31	7.90×10^{-6}	9.3	1.3×10^{-4}
	22	-0.34	8.20×10^{-6}	8.2	1.7×10^{-3}
	23	-0.37	8.40×10^{-6}	7.5	2.2×10^{-3}
	24	-0.35	8.60×10^{-6}	7.0	2.0×10^{-3}
	25	-0.24	3.90×10^{-6}	6.3	2.3×10^{-3}
	26	-0.29	7.20×10^{-6}	10.6	1.1×10^{-3}
	27	-0.30	7.70×10^{-6}	8.8	1.3×10^{-3}
	28	-0.31	8.20×10^{-6}	11.2	1.0×10^{-3}
比 較 例	29	-0.31	7.90×10^{-6}	13.2	9.2×10^{-4}
	30	-0.27	1.02×10^{-5}	6.9	1.0×10^{-3}
	31	-0.25	1.04×10^{-5}	6.7	9.0×10^{-4}
	32	-0.24	9.00×10^{-6}	6.5	9.8×10^{-4}
	33	-0.35	7.80×10^{-6}	58.0	2.7×10^{-4}

表27

	No.	母体	添加元素 Bnc1		添加元素 Bnc2		添加元素 Ap,An		キャリアー 濃度
			元素	添加量 (at%)	元素	添加量 (at%)	元素	添加量 (at%)	$n(\text{M}/\text{m}^3)$ $\times 10^{+20}$
実 施 例	41	Si	Ge	6.5	GaP	3.0	B	0.6	1.87
	42	Si	Ge	6.5	GaP	3.0	P	1.0	2.01
	43	Si	Ge	6.5	GsP	5.0	B	0.6	1.84
	44	Si	Ge	6.5	GaP	5.0	P	1.0	2.03
	45	Si	Ge	6.5	GaAs	3.0	Al	0.6	1.85
	46	Si	Ge	6.5	GaAs	3.0	As	1.0	1.99
	47	Si	Ge	6.5	ZnS	3.0	Be	0.3	1.79
	48	Si	Ge	6.5	ZnS	3.0	S	1.0	1.96
比 較 例	49	Si	Ge	6.5	-	-	B	0.3	1.79
	50	Si	Ge	6.5	-	-	P	1.0	1.86

表28

	No.	熱電特性			
		ゼーベック係数 S(mV/K)	電気抵抗 $\rho(\Omega\cdot\text{m})$	熱伝導率 $\kappa(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$	性能指数 (/K)
実 施 例	41	0.36	8.40×10^{-6}	7.2	2.1×10^{-3}
	42	-0.36	7.20×10^{-6}	7.9	2.3×10^{-3}
	43	0.37	8.80×10^{-6}	6.9	2.3×10^{-3}
	44	-0.38	6.90×10^{-6}	7.6	2.8×10^{-3}
	45	0.34	8.80×10^{-5}	7.5	1.8×10^{-3}
	46	-0.35	7.30×10^{-6}	7.8	2.2×10^{-3}
	47	0.39	9.30×10^{-6}	7.4	2.2×10^{-3}
	48	-0.38	7.70×10^{-6}	7.9	2.4×10^{-3}
比 較 例	49	0.32	7.90×10^{-6}	7.6	1.7×10^{-3}
	50	-0.34	8.20×10^{-6}	8.2	1.7×10^{-3}

実施例15

p型Si-Ge半導体を作製するため、高純度Si(10N)とGeとキャリアを発生させる添加元素を表29に示す種々の元素を所定の割合で秤量した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを粗粉碎、ディスクミル粉碎した後、ジェットミル粉碎して表29に示す平均粒径の粉末を作製した。

その後、表30に示すホットプレス条件で1時間保持し、表30に示す種々の気孔率を有する焼結体を作製した。またさらに表31に示す放電プラズマ焼結条件で3分間保持し、表31に示す種々の気孔率を有する焼結体を作製した。なお、放電プラズマ焼結装置はイズミテック社製のSPS-2040を用いた。

得られた焼結体を $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ 、 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ 、外径 $10 \times 2 \text{ mm}$ の形状に切断加工して、それぞれゼーベック係数、ホール係数(電気抵抗含む)、熱伝導率測定用の試料を作製した。

ゼーベック係数は、高温部の電極をPt、低温部の電極をPtにして、それらの温度差を6Kに設定し、高温部と低温部の平均温度323KでのP型半導体の熱起電力を測定した後、その熱起電力を6Kで割った値として求めた。

また、ホール係数の測定は、323Kで交流法により行い、またその時、四端子法により電気抵抗率も測定した。さらに熱伝導率はレーザーフラッシュ法により323Kで測定を行った。それらの測定結果を表30及び表31に示す。

表29

	サンプル No	組成(at%)		添加元素		キャリアー 濃 度 (M/cm ³)	平均粉碎 粒径 (μ m)	極型
		Si	Ge	元素	添加量 (at%)			
実 施 例 1	A	99.5	0.5	B	0.2	9.2×10^{19}	4.2	P
	B	95.0	5.0	B	0.3	1.5×10^{20}	3.8	P
	C	95.0	5.0	P	0.4	1.8×10^{20}	4.0	N
	D	80.0	20.0	GaP	0.4	2.2×10^{20}	4.5	N
				P	0.3			
	E	70.0	30.0	B	0.3	1.2×10^{20}	4.8	P

表30

No.	サンプル	極型	ホットプレス条件		気孔率 (%)	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 ($\Omega \cdot m$)	熱伝導率 (W/mK)	性能指数 (1/K)
			温度 (K)	圧力 MPa					
1	A	P	----	----	0	0.096	6.68×10^{-6}	54.0	2.5×10^{-5}
2	A	P	1573	147	5	0.091	7.12×10^{-6}	32.1	3.6×10^{-5}
3	A	P	1573	49	8	0.087	7.65×10^{-6}	27.5	3.6×10^{-5}
4	A	P	1543	49	22	0.080	8.14×10^{-6}	21.3	3.7×10^{-5}
5	B	P	----	----	0	0.142	1.11×10^{-5}	8.75	2.1×10^{-4}
6	B	P	1553	147	8	0.136	1.32×10^{-5}	5.18	2.7×10^{-4}
7	B	P	1523	49	23	0.124	1.47×10^{-5}	3.72	2.8×10^{-4}
8	B	P	1493	49	40	0.113	1.92×10^{-5}	2.81	2.4×10^{-4}
9	C	N	----	----	0	0.168	9.31×10^{-6}	10.2	3.0×10^{-4}
10	C	N	1553	147	10	0.149	9.84×10^{-6}	6.53	3.5×10^{-4}
11	C	N	1523	49	22	0.137	1.13×10^{-5}	4.01	4.1×10^{-4}
12	C	N	1493	49	31	0.131	1.32×10^{-5}	3.42	3.8×10^{-4}
13	C	N	1463	49	41	0.124	1.65×10^{-5}	3.25	2.9×10^{-4}
14	D	N	----	----	0	0.141	6.10×10^{-6}	5.10	6.4×10^{-4}
15	D	N	1503	147	11	0.133	6.42×10^{-6}	3.80	7.3×10^{-4}
16	D	N	1473	49	27	0.121	7.15×10^{-6}	3.04	6.7×10^{-4}
17	D	N	1423	147	34	0.115	8.04×10^{-6}	2.53	6.5×10^{-4}
18	D	N	1403	49	43	0.101	9.04×10^{-6}	2.36	4.8×10^{-4}
19	E	P	----	----	0	0.121	8.51×10^{-6}	5.37	3.2×10^{-4}
20	E	P	1473	147	8	0.110	9.13×10^{-6}	4.62	2.9×10^{-4}
21	E	P	1443	49	24	0.104	9.97×10^{-6}	3.68	2.9×10^{-4}
22	E	P	1393	49	41	0.093	1.29×10^{-6}	2.54	2.6×10^{-4}

表31

No.	サ ン プ ル	極型	放電プラズマ 焼結条件		気孔率 (%)	ゼーベック 係数 (mV/K)	電気抵抗率 ($\Omega \cdot m$)	熱伝導率 (W/mK)	性能指数 (1/K)
			温度 (K)	圧力 MPa					
1	A	P	----	----	0	0.096	6.68×10^{-6}	54.0	2.5×10^{-5}
23	A	P	1573	49	23	0.080	8.16×10^{-6}	21.3	3.7×10^{-5}
24	A	P	1543	49	34	0.072	8.74×10^{-6}	18.4	3.2×10^{-5}
5	B	P	----	----	0	0.142	1.11×10^{-5}	8.75	2.1×10^{-4}
25	B	P	1553	49	18	0.131	1.36×10^{-5}	4.14	3.0×10^{-4}
26	B	P	1493	49	46	0.101	2.05×10^{-5}	2.64	1.9×10^{-4}
9	C	N	----	----	0	0.168	9.31×10^{-6}	10.2	3.0×10^{-4}
27	C	N	1553	49	16	0.141	1.03×10^{-6}	5.14	3.8×10^{-4}
28	C	N	1463	49	46	0.117	1.84×10^{-5}	2.98	2.5×10^{-4}
14	D	N	----	----	0	0.141	6.10×10^{-6}	5.10	6.4×10^{-4}
29	D	N	1503	49	14	0.127	6.74×10^{-6}	3.42	7.0×10^{-4}
30	D	N	1423	49	40	0.107	8.76×10^{-6}	2.78	4.7×10^{-4}
18	D	N	1403	49	43	0.101	9.04×10^{-6}	2.54	4.4×10^{-4}
31	D	N	1473	49	21	0.106	9.73×10^{-6}	4.14	2.8×10^{-4}

産業上の利用可能性

この発明による熱電変換材料は、主体のSiが地球環境、地球資源さらに安全性の点からも優れており、しかも比重が小さく軽いために自動車用の熱電変換素子として非常に好都合であり、またバルク状のSiは耐食性に優れているために、表面処理等が不要であるという利点がある。

この発明による熱電変換材料は、Siを主体に用いることから、高価なGeを多量に含んだSi-Ge系材料よりも安価であり、Fe-Si系よりも高い性能指数が得られる。さらに、この発明に用いるSiは、半導体デバイス用に比べてはるかに純度が低いために原料は比較的安価に入手でき、生産性が良く、品質が安定した安価な熱電変換材料が得られる。

この発明による熱電変換材料は、キャリアー濃度の大きいところでゼーベック係数が大きく、電気抵抗も小さいSiの特徴を活かし、且つ熱伝導率の大きい欠点を大幅に低下させて、性能指数の大きな材料を得るのに有効な方法である。また、添加元素の種類や量によりその物性値を制御できる利点がある。

Ge,C,Snのうち少なくとも1種を5~10原子%含有するこの発明による熱電変換材料は、実施例に明らかなように、ゼーベック係数が $\pm 2.0 \sim 4.0 \times 10^{-4} \text{V/K}$ であり、新規なSi基熱電変換材料が本来有するゼーベック係数を低下させることなく、材料の熱伝導率を $50(\text{W/m}\cdot\text{K})$ 以下に大きく低下させて、性能指数の大幅な向上が実現できる。

また、気孔率が5~40%であるこの発明による熱電変換材料は、実施例に明らかなように、ゼーベック係数が $0.07 \sim 0.200 \times 10^{-4} \text{V/K}$ であり、新規なSi基熱電変換材料が本来有するゼーベック係数を低下させることなく、材料の熱伝導率を $33(\text{W/m}\cdot\text{K})$ 以下に大きく低下させて、性能指数の大幅な向上が実現できる。

請求の範囲

1. Siに、添加元素を単独又は複合にて0.001原子%~30原子%含有し、多結晶組織でSiが80原子%以上を占める結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を有する熱電変換材料。
2. Siに、キャリアーを発生させる添加元素を単独又は複合にて0.001原子%~20原子%含有し、多結晶組織でSiが80原子%以上を占める結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を有する熱電変換材料。
3. Siに、キャリアーを発生させる添加元素を単独又は複合にて0.001原子%~20原子%、キャリアーを発生させない添加元素を単独又は複合にて0.1原子%~10原子%含有し、多結晶組織でSiが80原子%以上を占める結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を有する熱電変換材料。
4. Siに、キャリアーを発生させない添加元素を単独又は複合にて0.1原子%~20原子%、キャリアーを発生させる添加元素を単独又は複合にて0.001原子%~10原子%含有し、多結晶組織でSiが80原子%以上を占める結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を有する熱電変換材料。
5. Siに、キャリアーを発生させない添加元素を単独又は複合にて0.1原子%~10原子%、キャリアーを発生させる添加元素を単独又は複合にて0.001原子%~10原子%含有し、多結晶組織でSiが80原子%以上を占める結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を有する熱電変換材料。

6. Siに、キャリアーを発生させない添加元素(化合物半導体を除く)を単独又は複合にて5原子%~10原子%、Ⅲ族-V族化合物半導体またはⅡ族-VI族化合物半導体の1種以上を1~10原子%含有し、キャリアーを発生させる添加元素を単独又は複合にて0.001原子%~5原子%含有し、多結晶組織でSiが80原子%以上を占める結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を有する熱電変換材料。
7. 添加元素のうち、キャリアーを発生させp型半導体となすための添加元素 A_p が、 A_{p1} グループ群(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)、遷移金属元素 M_1 群(M_1 ;Y,Mo,Zr)の各群から選択する1種又は2種以上である請求項1から請求項6に記載の熱電変換材料。
8. 添加元素のうち、キャリアーを発生させn型半導体となすための添加元素 A_n は、 A_{n1} グループ群(N,P,As,Sb,Bi,O,S,Se,Te)、遷移金属元素 M_2 群(M_2 ;Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Nb,Ru,Rh,Pd,Ag,Hf,Ta,W,Re,Os,Ir,Pt,Au、但しFeは10原子%以下)、希土類元素群RE(RE;La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb,Lu)の各群から選択する1種又は2種以上である請求項1から請求項6に記載の熱電変換材料。
9. 添加元素のうち、キャリアーを発生させない添加元素が、Siを除くⅣ族元素、Ⅲ族-V族化合物半導体、Ⅱ族-VI族化合物半導体のうち1種以上である請求項1、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6に記載の熱電変換材料。

10. 材料が、溶融物から急冷された溶製体、焼結体、熱処理が施された積層体、5~40%の気孔率を有する材料のいずれかである請求項1から請求項9に記載の熱電変換材料。
11. キャリアー濃度が $10^{17} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ 、熱伝導率が $50 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下であるp型またはn型半導体からなる請求項10に記載の熱電変換材料。
12. キャリアーを発生させない添加元素がGeであり、半導体中のキャリアー濃度が $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ である請求項10に記載の熱電変換材料。
13. Siに添加元素を含有するように溶解した溶融物を冷却する工程を含み、多結晶組織でSiが80原子%以上を占める結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を得る請求項1から請求項6に記載の熱電変換材料の製造方法。
14. 溶解がアーク溶解又は高周波溶解である請求項13に記載の熱電変換材料の製造方法。
15. 溶解と冷却がCZ法、FZ法、ZL法のいずれかである請求項13に記載の熱電変換材料の製造方法。
16. Siに添加元素を含有する材料を粉末化する工程、粉末を焼結する工程を含み、多結晶組織でSiが80原子%以上を占める結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を得る請求項1から請求項6に記載の熱電変換材料の製造方法。
17. Siに添加元素を含有するように溶解した溶融物を冷却する工程、得られた材料を粉末化する工程、粉末を焼結する工程を含み、多結晶組織でSiが80原子%以上を占める結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を得る請求項1から請求項6に記載の熱電変換材料の製造方法。

18. 平均結晶粒径が $1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 、平均粒径が $3\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ の粉末を焼結する請求項17に記載の熱電変換材料の製造方法。
19. Si粉末に添加元素をコーティングまたは埋め込みする工程、Si粉末を焼結する工程を含み、多結晶組織でSiが80原子%以上を占める結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を得る請求項1から請求項6に記載の熱電変換材料の製造方法。
20. Si粉末自体に添加元素が含有されている請求項19に記載の熱電変換材料の製造方法。
21. コーティングする工程が気相成長法または放電プラズマ処理である請求項19に記載の熱電変換材料の製造方法。
22. 埋め込みする工程がメカノフュージョン処理である請求項19に記載の熱電変換材料の製造方法。
23. SiまたはSiを含む層と、添加元素を含む層とを交互又は所要パターンで成膜、積層する工程、積層帯に熱処理を加える工程を含み、多結晶組織でSiが80原子%以上を占める結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を得る請求項1から請求項7に記載の熱電変換材料の製造方法。
24. Siに添加元素を含有するように溶解した熔融物を冷却する工程、得られた材料を粉碎する工程、粉碎粉をホットプレス又は放電プラズマ焼結して気孔率を5~40%にする工程を含み、多結晶組織でSiが80原子%以上を占める結晶粒とその粒界部に添加元素の1種以上が析出した結晶組織を得る請求項1から請求項6に記載の熱電変換材料の製造方法。

図1A



図1B



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図2A



図2B



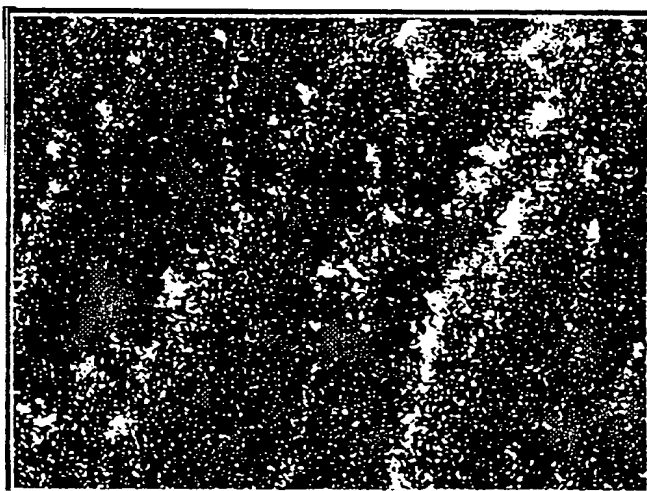
THIS PAGE BLANK (USPTO)

3 / 7

図3A



図3B



THIS PAGE BLANK (uspto)

4 / 7

図4A

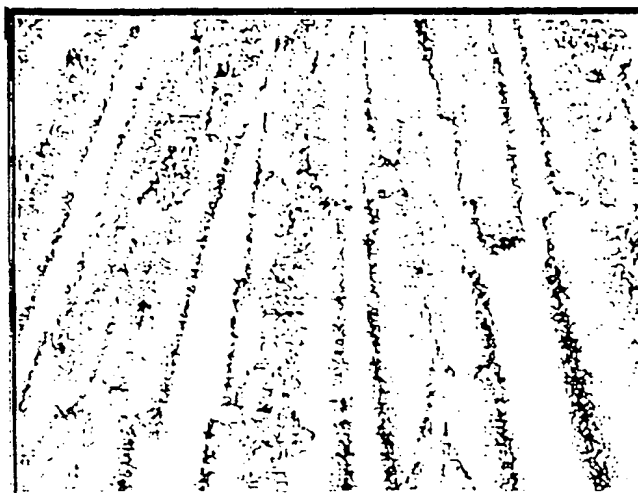
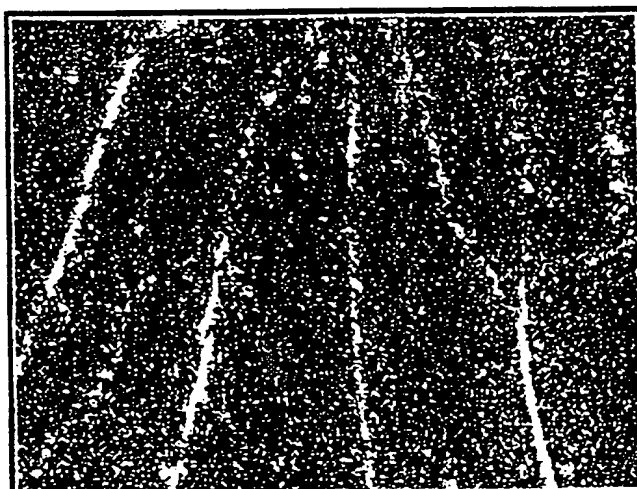


図4B



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図5

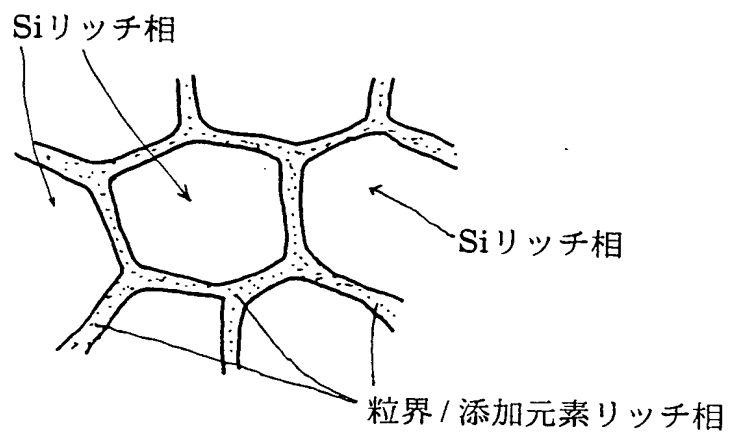


図6A

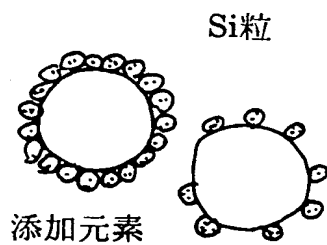
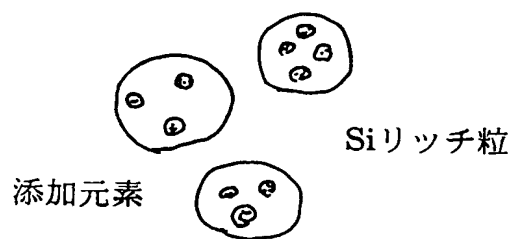


図6B



THIS PAGE BLANK (USPTO)

6 / 7

図7A

Ge + P
Si
Ge + P
Si
Ge + P
Si
Ge + P
Si (111)/ (100)

図7B

熱処理後

Ge + P + Δ Si
Si + Δ P + Δ Ge
Ge + P + Δ Si
Si + Δ P + Δ Ge
Ge + P + Δ Si
Si + Δ P + Δ Ge
Ge + P + Δ Si
Si (111)/(100)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

7 / 7

図8

	Ge + P + Si
Si + Ge	
	Ge + P + Si
Si + Ge	
	Ge + P + Si
Si + Ge	
	Ge + P + Si
Si (111)/(100)	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L35/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L35/14, H01L35/34, B22F3/00, B22F9/00,
C22C1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1972-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1972-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 61-149453, A (The University Court of the University of Glasgow), 08 July, 1986 (08.07.86), Full text; Figs. 1 to 9 & GB, 8431071, A & NO, 854931, A & FI, 854852, A & AU, 5088285, A & EP, 185499, A & US, 4711971, A & CA, 1266770, A	1-24
A	JP, 10-242535, A (CENTRAL RES. INST. OF ELECTRIC POWER IND.) 11 September, 1998 (11.09.98) Full text; Fig.1-3 (Family: none)	1-24
A	JP, 6-216414, A (IDEMITSU PETROCHEM. CO. LTD.) 5 August, 1994 (05.08.94), Full text (Family: none)	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June, 2000 (05.06.00)

Date of mailing of the international search report
13.06.00

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01469

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int cl.⁷ H01L35/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int cl.⁷ H01L35/14, H01L35/34, B22F3/00, B22F9/00, C22C1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1972年-1996年
日本国公開実用新案公報	1972年-2000年
日本国登録実用新案登録公報	1994年-2000年
日本国実用新案登録公報	1996年-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 61-149453, A (ザ ユニバーシティ コート オブ ザ ユニバーシティ オブ グラスゴウ), 8. 7月. 19 86 (08. 07. 86) 全文, 第1-9図 & GB, 8431 071, A & NO, 854931, A & FI, 85485 2, A & AU, 5088285, A & EP, 18549 9, A & US, 4711971, A & CA, 126677 0, A	1-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 06. 00

国際調査報告の発送日

13.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

恩田 春香

印

4M

8934

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 10-242535, A (財団法人電力中央研究所), 11. 9月. 1998 (11. 09. 98) 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1-24
A	J P, 6-216414, A (出光石油化学株式会社), 5. 8月. 1994 (05. 08. 94) 全文 (ファミリーなし)	1-24